



TITLE:

アクリル繊維の湿式紡糸における
不均質構造の形成とその防止に関
する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

島村, 政治

CITATION:

島村, 政治. アクリル繊維の湿式紡糸における不均質構造の形成とその
防止に関する研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213697>

RIGHT:

| | |
|-------------|--|
| 氏 名 | 島 村 政 治 しま むら まさ はる |
| 学 位 の 種 類 | 工 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 論 工 博 第 448 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 46 年 7 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当 |
| 学 位 論 文 題 目 | アクリル繊維の湿式紡糸における不均質構造の形成と その防止に関する研究 |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 河 合 弘 廸 教 授 中 島 章 夫 教 授 岡 村 誠 三 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はアクリル系合成繊維の湿式紡糸において発生する種々の不均質構造、特にマイクロボイドおよび二成分混合による不均質構造の形成とその防止に関する実験的研究を取まとめたもので、二編よりなっている。

第 I 編はアクリル共重合体の有機溶剤—水系湿式紡糸におけるマイクロボイドの形成とその防止に及ぼす共重合体親水性基の影響について論じたもので、6 章よりなっている。第 1 章は第 I 編の概説であり、またアクリル系合成繊維の湿式紡糸に際し遭遇する失透現象に関する従来の研究成果を概述し、本研究の位置づけを行っている。

第 2 章はアクリロニトリル—アクリルアミド共重合体のジメチルスルホキシド溶液をジメチルスルホキシド水溶液中に紡糸し、アクリル共重合体への非電離性親水性基 CONH_2 基の導入効果について検討している。すなわち、アクリル重合体は凝固力の強い水系紡糸浴で湿式紡糸した場合に失透を生じやすいが、それを防止するため凝固条件をゆるやかにし、粗大な沈殿構造の形成を防ぐ方法と、重合体自身を沈殿剤である水に対し安定化する方法とが考えられる。後者は重合体の親水性化によって達成されることを期待し、まず非電離性親水性基として CONH_2 基の導入を試みている。その結果、 CONH_2 基の導入は沈殿構造の緻密化に有効であるが、その効果はそれほど大きくないことを認めている。繊維の緻密度の測定法として X 線小角散乱を用い、マイクロボイドの存在状態についても検討を行なっている。

第 3 章ではアクリル酸共重合体およびそのアルカリ処理物について前章と同様な検討を行なっている。すなわち、電離性親水性基として COOH 基を選び、そのアルカリ処理により COONa 基に変換して強電離性化し、両者の比較を行なっている。弱電離性基である COOH 基に比べて COONa 基の導入は沈殿構造ひいては繊維構造を緻密化する効果が著しく大きいことを認め、電離性の大きいほど重合体を親水性化し、沈殿剤である水に対し安定化する効果が大きいことを確かめている。さらに重合体への親水性基導入効果は親水性基を含む重合体の混合によっても達成されると考え、親水性基としてさらに典型的な強

電離性基である SO_3Na 基を選び、ジメチルホルムアミドを溶剤に用い、紡糸実験を行なっている。その結果、親水性重合体の混合によって所期の目的を達成しうること、キシレンのような非極性紡糸浴では重合体への電離性親水性基の導入効果は現われないことも併せ明らかにしている。

第4および5章では上述典型的強電離性親水性基であり、実用性の大きい SO_3Na 基を重合体へ導入した場合について、得られる繊維の物理的性質、構造の緻密度などを詳細に検討している。すなわち SO_3Na 基の含有量によって未延伸、風乾糸のマイクロボイド量が顕著に変化すること、延伸アクリル繊維の分子配向性、特に微結晶の配向度が強電離性親水性基の導入によって低下することを認め、アクリロニトリル-p-スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体について詳細な実験を行なっている。

第II編はアクリル系重合体と酢酸セルロースとの混合紡糸における不均質構造の形成について論じたもので、特に酢酸セルロースにアクリロニトリルをグラフトした共重合体の添加が、二成分の混合分散状態を緻密均質化するのに有効であることを結論したもので、8章よりなっている。第1章はアクリル系合成繊維製造における異種高分子の混合に関する従来の研究成果を概説し、本研究の創造性を論じたものである。

第2および3章はアクリル重合体と酢酸セルロースの湿式混合紡糸時の凝固剤の影響を論じたものである。たとえばアクリル重合体の有機溶剤溶液はn-ブタノール中に紡出すると非常に透明、緻密な繊維を与えるが、酢酸セルロースの混合率の増加とともにマイクロボイドの多い不均質なものとなる。このことはn-ブタノールの凝固力が酢酸セルロースに対しあまりに小さく、ポリアクリロニトリルとの沈殿性の差が大きすぎるためと考えられ、紡糸浴として溶剤（ジメチルスルホキシド）水溶液を用い、 SO_3Na 基をもつアクリル重合体と酢酸セルロースとの混合紡糸を行なうと、両者の沈殿性に適当なバランスを与えることができ、紡糸繊維はマイクロボイドの比較的少ない、構造の緻密なものが得られることを認めている。しかし、電子顕微鏡による構造観察の結果、両重合体の混合状態はなお不均質であって、単純な湿式混合紡糸では十分均質な混合状態を達成することは困難なことを結論している。

第4章ではグラフト共重合体による均質化を定性的に検討している。すなわち、酢酸セルロースを溶解したジメチルスルホキシド中で過硫酸アンモニウムを重合開始剤に用いてアクリロニトリルの溶液重合を行い、得られた重合体溶液を脱溶媒、アセトンで抽出し、不溶成分をジメチルスルホキシドに再溶解、紡糸している。ポリアクリロニトリルと酢酸セルロース-アクリロニトリルグラフト共重合体からなると考えられるアセトン不溶成分が十分緻密で、電子顕微鏡的にも均質な混合状態をもつ繊維を与えることを見出している。

第5章では幹、枝成分とそれらのグラフト共重合体の共存する三成分系について検討し、得られた繊維は緻密度の大きい、均質な混合状態のものであることをX線小角散乱、超薄切片電子顕微鏡写真によって確かめ、グラフト共重合体の共存の効果を認めている。

第6および7章では、前章における混合重合体繊維の均質、緻密化がグラフト共重合体による沈殿性の平均化と異種重合体のマクロ相分離抑制効果によると考え、これらの効果をより定量的に論じたものである。すなわち、第6章においては酢酸セルロースを溶解したジメチルスルホキシド中で過硫酸アンモニウム-アゾビスイソブチロニトリル系混合重合開始剤を用い、グラフト能の相違する諸条件下にアクリロニ

トリルを溶液重合し、グラフト能の大きい過硫酸アンモニウムの混合率の大きい程、均質な繊維の得られることを結論している。さらに第7章ではポリアクリロニトリルと酢酸セルロースの単純混合溶液（第1成分）と酢酸セルロースを溶解したジメチルスルホキシド中でアクリロニトリルを溶液重合したグラフト共重合体含有混合重合体溶液（第2成分）を種々の割合に混合して紡糸し、グラフト共重合体含有量の影響をより定量的に論じたものである。

第8章は第Ⅱ編の総括であり、湿式混合紡糸におけるグラフト共重合体共存の効果についての著者の考えを述べている。

論文審査の結果の要旨

アクリル系合成繊維の紡糸方法として一般に乾式および湿式紡糸法の二つが行われているが、主として経済的理由から水系紡糸浴を用いた湿式紡糸法が最も広く採用されている。湿式紡糸では溶剤の拡散による糸条体積の収縮と沈殿剤の浸入による沈殿生成との関係によって、糸条中に微細な空洞が形成されやすく、マイクロボイドと呼ばれるこの微細な空洞が繊維の光沢、透明度を失なわせ、失透といわれる欠点を生じやすい。

また、合成繊維の改質の一手段として異種高分子の混合によりその目的を達成しようとする考え方は古くからあるが、一般に異種高分子は非相溶であり、混合に際しマクロ相分離を生じるのが普通であり、この混合状態の制御均斉化を如何に行うかが、より基本的に重大な課題である。

本論文は第Ⅰ編において上述マイクロボイドの生成機構およびその防止法を、第Ⅱ編においてグラフト共重合体の添加が、その幹および枝相等の重合体の混合に際し、それらの混合状態の制御均斉化に極めて有効であることを、それぞれ実験的に研究したもので、主たる成果は次の二点にあると考えられる。

1) アクリル系合成繊維の水系湿式紡糸により発生するマイクロボイドの抑制

アクリル系合成繊維の湿式紡糸により発生する空洞の抑制については高橋—濱辺による研究（1959）以来、内外の多くの研究成果があるが、これらはいずれも種々の溶剤と凝固剤（紡糸浴）の組み合わせ、あるいは紡糸温度および速度の組み合わせなど、いわゆる紡糸条件の検討が主たるものであった。著者は溶剤と凝固剤の組み合わせを最も実用性の高いジメチルスルホキシドあるいはジチルホルムアミドと水系紡糸浴とに固定し、主として溶質高分子であるアクリロニトリル重合体に、その単量体をアクリルアミド、アクリル酸、あるいは P-スチレンスルホン酸とそれぞれ共重合あるいはさらにアルカリ処理を行うことによって、親水性基を導入し、重合体を水に対し安定化することが、マイクロボイドの発生抑止に有効と考え、これらを実験的に確かめている。すなわち、非電離性親水性基（CONH₂ 基）、弱電離性親水性基（COOH 基）、強電離性親水性基（COONa および SO₃Na 基）の添加の順に沈殿構造の緻密化、マイクロボイドの発生抑止効果が顕著であり、特に SO₃Na 基の導入は実用上も極めて有意義であることを結論している。

2) ポリアクリロニトリル—酢酸セルロース混合系へ酢酸セルロース—アクリロニトリルグラフト共重合体の添加による不均質構造の均質化

ブロックあるいはグラフト共重合体はその構成重合体を含む非選択性溶剤の溶液において、石鹼分子が

水中油滴型の乳化剤効果をもつと同様に、高分子油中油滴型の極めて安定な乳化効果をもつことが明確になったのは比較的最近（～1970）である。著者はこの概念をポリアクリロニトリルと酢酸セルロースの溶液混合紡糸に際し、酢酸セルロース—アクリロニトリルグラフト共重合体を添加することにより、混合不均質構造が極めて微細安定化されることを電子顕微鏡的に詳細に観測、確認している。その研究内容はなお定量性に欠く点はあるけれども、本研究が世に先がけ実施された時点を考慮すれば、極めて注目されるべき成果と考えられる。

以上本論文はアクリル系重合体およびその酢酸セルロースとの混合系の湿式紡糸に際し発生する不均質構造の抑制に関する研究成果を取りまとめたもので、学術上のみならず技術的にも寄与するところが少ない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。